

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026769

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl. C08G 59/40
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 2002-015801 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.2002 (72)Inventor : OSHITA TAKESHI
TAKADA JUNJI
IKEZAWA RYOICHI
SAITO HIROYUKI
CHIHAMA JUNICHI
HAGIWARA SHINSUKE

(30)Priority

Priority number : 2001138883 Priority date : 09.05.2001 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING AND ELECTRONIC PART DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin molding material for sealing which has good fluidity and moldability and can decrease its warpage deformation even when used for sealing an electronic part device (e.g. a BGA of a batch mold type); and an electronic part device having an element sealed with the molding material.

SOLUTION: This epoxy resin molding material contains, as essential ingredients, an epoxy resin (A) and a premixture of a curing agent (B) and a silicone compound (C) having an epoxy group or groups. The electronic part device has an element sealed with the molding material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-26769

(P 2003-26769A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003. 1. 29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G	59/40	C 0 8 G	59/40
H 0 1 L	23/29	H 0 1 L	23/30
	23/31		R 4M109

審査請求 未請求 請求項の数 1 2 O L

(全 1 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-15801 (P2002-15801)
(22) 出願日 平成14年1月24日 (2002. 1. 24)
(31) 優先権主張番号 特願2001-138883 (P2001-138883)
(32) 優先日 平成13年5月9日 (2001. 5. 9)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 大下 毅
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
工業株式会社下館事業所内
(72) 発明者 高田 順司
茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
工業株式会社下館事業所内
(72) 発明者 池澤 良一
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】

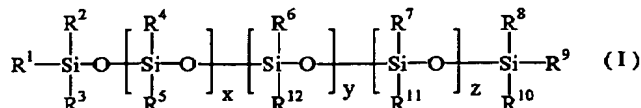
【課題】 流動性、成形性が良好で、一括モールド型の B G A 等の電子部品装置の封止に用いた場合でも反り変形量の低減が図れる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、及び (B) 硬化剤と (C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物を必須成分とする封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された素子を備えた電子部品装置。

【特許請求の範囲】

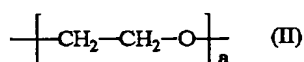
【請求項 1】 (A) エポキシ樹脂、及び (B) 硬化剤と (C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物を必須成分とする封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 2】 (B) 硬化剤をさらに含有する請求項 1 記*



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ は炭素数 1~6 の炭化水素基、 R^{11} はポリアルキレンエーテル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基若しくはこれらの基を有する一価の有機基、又は炭素数 5 以上の炭化水素基、 R^{12} はエポキシ基を有する一価の有機基を示し、 x 、 y 、 z は 1 以上の整数を示す。)

※



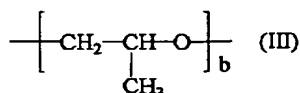
* 載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 3】 (C) エポキシ基を有するシリコン化合物が下記一般式 (I) で示される化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 1】

10 ※ 【請求項 4】 一般式 (I) 中の R^{11} が下記一般式 (II) 及び/又は (III) で示される繰り返し単位を有する一価の有機基である請求項 3 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 2】

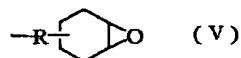
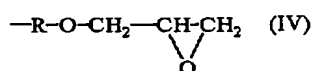


(ここで、 a 、 b は 1~50 の整数を示す。)

★ 求項 3 又は請求項 4 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 5】 一般式 (I) 中の R^{12} が、下記一般式 (IV) 及び/又は (V) で示される一価の有機基である請

★ 【化 3】



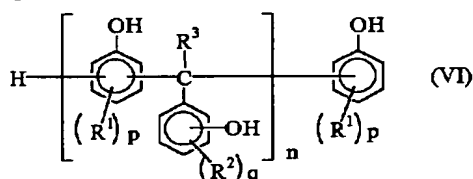
(ここで、 R は炭素数 1~6 のアルキレン基を示す。)

【請求項 6】 (D) 無機充填剤をさらに含有する請求項 1~5 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 7】 (B) 硬化剤が多官能型フェノール樹脂を含有する請求項 1~6 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 8】 多官能型フェノール樹脂が下記一般式 (VI) で示されるフェノール樹脂である請求項 7 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 4】

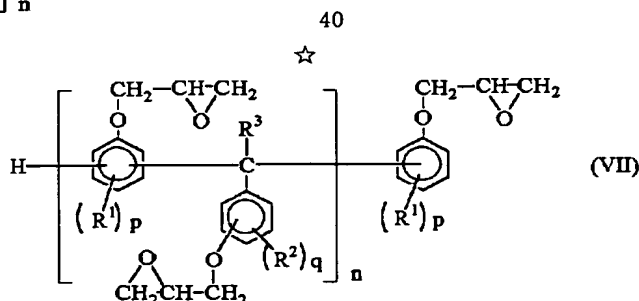


☆ (ここで、 R^1 、 R^2 は炭素数 1~10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。 R^3 は、水素原子及び炭素数 1~10 の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。 p 、 q は 0~4 の整数、 n は 1~10 の整数を示す。)

30 【請求項 9】 (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂のうち 1 種以上を含有する請求項 1~8 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項 10】 多官能型エポキシ樹脂が下記一般式 (VII) で示されるエポキシ樹脂である請求項 9 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 5】

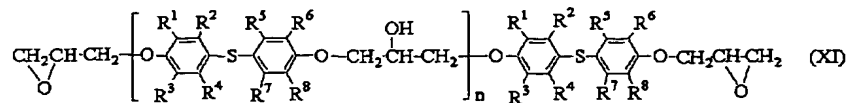


(ここで、 R^1 、 R^2 は炭素数 1~10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一で

も異なってもよい。 R^3 は、水素原子及び炭素数 1~10 の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。

p、q は 0～4 の整数、n は 1～10 の整数を示す。）

【請求項 11】硫黄原子含有エポキシ樹脂が下記一般式 (XI) で示されるエポキシ樹脂である請求項 9 記載の封*



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数 1～10 の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。n は 0～3 の整数を示す。)

【請求項 12】請求項 1～11 のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料、特に流動性、成形性に優れ、反りの低減を要求される BGA 等の封止用に好適な封止用エポキシ樹脂成形材料成形材料及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、トランジスタ、IC 等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。近年、電子部品のプリント配線板への高密度実装化が進んでいる。これに伴い、電子部品装置は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になっている。表面実装型の IC、LSI などは、実装密度を高くし実装高さを低くするために、薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有体積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。また、さらなる小型軽量化に対応すべく、パッケージの形態も QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package) といったものから、より多ピン化に対応しやすく、かつより高密度実装が可能な CSP (Chip Size Package) を含めた BGA (Ball Grid Array) へ移行しつつある。これらのパッケージは近年、高速化、多機能化を実現するために、フェースダウン型、積層 (スタックド) 型、フリップチップ型、ウェハーレベル型等、新しい構造のものが開発されている。また、BGA を作製する際の樹脂封止工程も従来の 1 チップ 1 キャビティの封止方法に変わって、複数のチップを 1 キャビティで封止する、いわゆる一括モールド型の封止方法が開発され、生産効率の向上、低コスト化が図られている。この一括モールド型の電子部品装置では、特に厳しい流動特性が封止用成形材料に求められ

* 止用エポキシ樹脂成形材料。

【化 6】

る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】BGA は、基板上に搭載した素子を成形材料によって封止するものであり、電子部品装置の形状が片面封止であること、基板と成形材料との物性値の差異等が原因で、成形温度から室温まで冷却した時、又はリフロー温度まで昇温させた時、電子部品装置中心部を起点とし、反り変形が生じやすいという問題がある。この反り変形に伴って、素子搭載用基板に同一面となるように配置した複数のボールが、場所によって高低差が生じ、このような状態でパッケージ D/C 動作検査工程等の試験を行った場合、コネクタ接続に支障をきたし、十分な検査を行えない等の不具合が発生することがある。また、電子部品装置を実装基板に表面実装した時、ボールの一部が対応する配線層に完全に接続されず、接続部の信頼性を低下させることがある。

【0004】そこで、この反り変形量を低減する手法としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に用いられるベース樹脂の高 Tg 化、封止用エポキシ樹脂の低膨張率化により封止用エポキシ樹脂成形材料と基板との収縮率の差を小さくする方法、封止用エポキシ樹脂成形材料の弾性率低減によりリフロー時や室温でパッケージにかかる応力を緩和する方法等が試みられている。具体的には、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂に多官能型樹脂を使用して架橋密度を高めることによりベース樹脂を高 Tg 化することができ、充填剤を高充填することで封止用エポキシ樹脂成形材料の膨張率を低減することができるが、これらの手法では封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性の低下を招く。一方、低応力化については、封止用エポキシ樹脂成形材料に各種のゴム成分を添加混合し、低弾性率化する方法が検討されており、可とう化剤としてシリコンオイルを添加したエポキシ樹脂成形材料が広く使用されるようになってきている。シリコンオイルは、封止用エポキシ樹脂成形材料に用いられるベース樹脂に対して相溶性が低く、ベース樹脂中に微粒子分散して海島構造をとることにより、耐熱性を維持したまま低弾性率化が図れる。しかし、シリコンオイルを単純にブレンドした封止用エポキシ樹脂成形材料では、成形時にシリコンとベース樹脂が相分離し、シリコンがブリードしやすいため、しみ出し等の成形性に関する問題を起こしやすい。

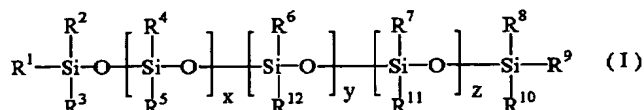
【0005】本発明はかかる状況に鑑みなされたもの

で、流動性、成形性が良好で、一括モールド型の BGA

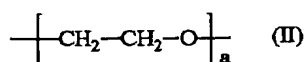
等の電子部品装置の封止に用いた場合でも反り変形量の低減が図れる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、硬化剤とエポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物を配合した封止用エポキシ樹脂成形材料により上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。*10

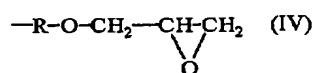


(ここで、 $R^1 \sim R^{10}$ は炭素数1～6の炭化水素基、 R^{11} はポリアルキレンエーテル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基若しくはこれらの基を有する一価の有機基、又は炭素数5以上の炭化水素基、 R^{12} はエポキシ基を有する一価の有機基を示し、 x, y, z は1以上の※



(ここで、 a, b は1～50の整数を示す。)

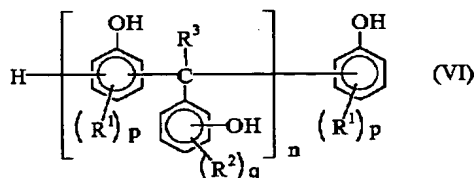
(5) 一般式(I)中の R^9 が、下記一般式(IV)及び/又は(V)で示される一価の有機基である上記(3)★



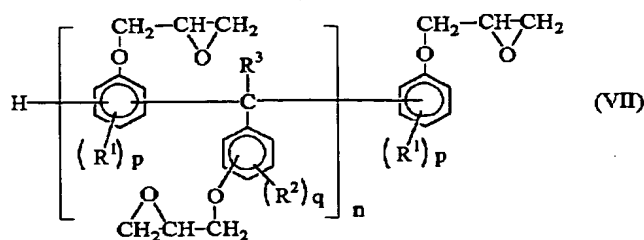
(ここで、 R は炭素数1～6のアルキレン基を示す。)

(6) (D) 無機充填剤をさらに含有する上記(1)～(5)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、及び(7) (B) 硬化剤が多官能型フェノール樹脂を含有する上記(1)～(6)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(8) 多官能型フェノール樹脂が下記一般式(VI)で示されるフェノール樹脂である上記(7)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化10】



☆



*【0007】すなわち、本発明は

(1) (A) エポキシ樹脂、及び(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物を必須成分とする封止用エポキシ樹脂成形材料、(2)

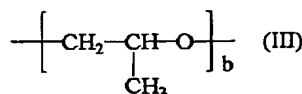
(B) 硬化剤をさらに含有する上記(1)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(3) (C) エポキシ基を有するシリコン化合物が下記一般式(I)で示される化合物である上記(1)又は(2)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化7】

※整数を示す。)

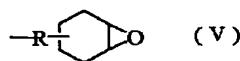
(4) 一般式(I)中の R^9 が下記一般式(II)及び/又は(III)で示される繰り返し単位を有する有機基である上記(3)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化8】



★又は(4)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、

【化9】



☆ (ここで、 R^1, R^2 は炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。 R^3 は、水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。

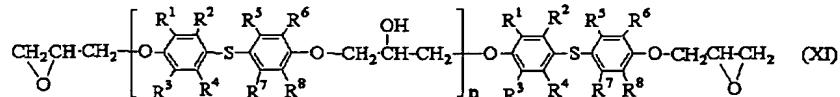
p, q は0～4の整数、 n は1～10の整数を示す。)

(9) (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂のうち1種以上を含有する上記(1)～(8)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、(10) 多官能型エポキシ樹脂が下記一般式(VII)で示されるエポキシ樹脂である上記(9)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、並びに

【化11】

(ここで、 R^1 、 R^2 は炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なっていてよい。 R^3 は、水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。

p 、 q は0～4の整数、 n は1～10の整数を示す。)*



(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なっていてよい。 n は0～3の整数を示す。)

(12) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる(A)エポキシ樹脂は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び/又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したエポキシ樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビスフェノール等のジグリシジルエーテル、スチルベン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシ※

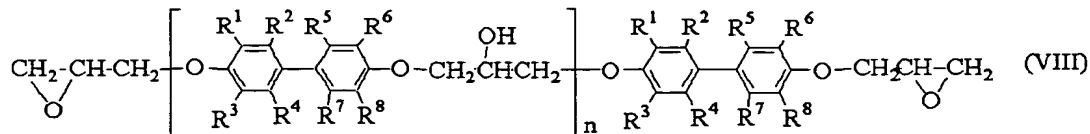
* (11) 硫黄原子含有エポキシ樹脂が下記一般式(XI)で示されるエポキシ樹脂である上記(9)記載の封止用エポキシ樹脂成形材料、及び

【化12】

10 ※アヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で
20 用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、流動性の観点からはビスフェニル型エポキシ樹脂が好ましく、樹脂の架橋密度を高くして電子部品装置の反り低減の観点からは多官能型エポキシ樹脂が好ましく、接着性又は耐リフロー性の観点からは硫黄原子含有エポキシ樹脂が好ましく、(A)エポキシ樹脂がビスフェニル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂のうち1種以上を含有することが好ましい。ビスフェニル型エポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂及び硫黄原子含有エポキシ樹脂は、いずれか1種を単独
30 で用いても2種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量は(A)エポキシ樹脂全量に対して合わせて40重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

【0009】ビスフェニル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(VIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【化13】



(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なっていてよい。 n は0～3の整数を示す。)

上記一般式(VIII)中の $R^1 \sim R^8$ は、水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、同一でも異なっていてよいが、水素原子、メチル基、又は t -ブチル基が好ましく、水素原子又はメ

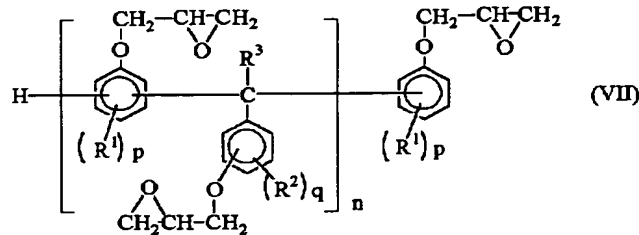
チル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。上記一般式(VIII)で示されるビスフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビスフェニル又は4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビスフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンと4,4'-ビスフェノール又は4,4'-(3,3',5,5'-テトラメチル)ビスフェノールと

を反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、又は4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂と4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂との混合物が好ましい。これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2*

*種以上を組合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上とすることがさらに好ましい。

【0010】多官能型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(VII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【化14】

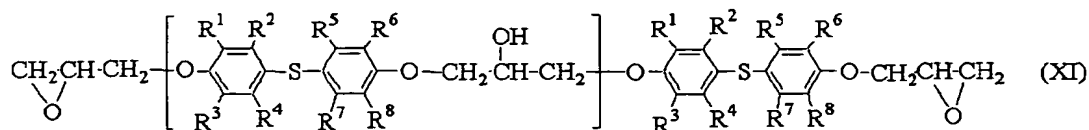


(ここで、R¹、R²は炭素数1~10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。R³は、水素原子及び炭素数1~10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。p、qは0~4の整数、nは1~10の整数を示す。) 上記一般式(VII)中のR¹、R²は、炭素数1~10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれ、p個のR¹及びq個のR²が全て同一でも異なってもよいが、メチル基又はt-ブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。R³は水素原子及び炭素数1~10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれるが、水素原子、メチル基又はt-ブチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。p、qは0~4の整数を示すが、0又は1が好ましく、0がより好ましい。nは1~10の整数を示すが、封止用エポキシ樹脂成形材料の熔融粘度低減の観点から1~5の整数が好ましく、1~3の整数がより好ましい。上記一般式(VII)で示される多官能型エポキシ樹脂としては特に制限はないが、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いても※

※よいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上とすることがさらに好ましい。多官能型エポキシ樹脂を用いる場合、流動性の観点からは、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ樹脂と併用することが好ましい。併用重量比は特に制限はないが、多官能型エポキシ樹脂/ビスフェノールF型エポキシ樹脂が95/5~40/60が好ましく、90/10~60/40がより好ましい。

【0011】硫黄原子含有エポキシ樹脂としては、分子中に硫黄原子を含有するものであれば特に制限はないが、スルフィド骨格を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等の主鎖骨格に硫黄原子を有するエポキシ樹脂が好ましく、耐リフロー性の観点からはスルフィド骨格を有するエポキシ樹脂がより好ましい。なかでも、下記一般式(XI)に示される硫黄原子含有エポキシ樹脂が好ましい。

【化15】



(ここで、R¹~R⁸は水素原子、置換又は非置換の炭素数1~10の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一でも異なってもよい。nは0~3の整数を示す。)

上記式(XI)中のR¹~R⁸は全てが同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1~10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~10のアルコキ

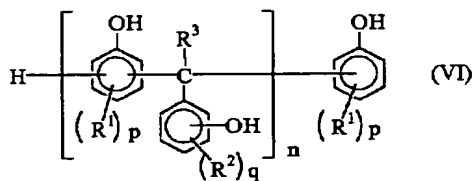
シル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6~10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6~10のアラルキル基などの置換又は非置換の炭素数1~10の一価の炭化水素基から選ばれるが、なかでも水素原子、置換又は非置換の炭素数1~10のアルキル基及び置換又は非置換の炭素数1~10のアルコキシ基が好ましく、水素原子、メチル基及びイソブチル基がより好ましい。上記一般式(XI)で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、R²、R³、R⁶

及びR⁷が水素原子で、R¹、R⁴、R⁵及びR⁸がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、R²、R³、R⁶及びR⁷が水素原子で、R¹及びR⁸がt-ブチル基で、R⁴及びR⁵がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、YSLV-120TE (新日鐵化学社製)等が市販品として入手可能である。この硫黄原子含有エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

【0012】本発明において用いられる(B)硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び/又はα-ナフトール、β-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び/又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ピフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂、フェノール類及び/又はナフトール類とシクロペンタジエンから共重合により合成されるジクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等のジクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、樹脂の架橋密度を高くして電子部品装置の反り低減の観点からは多官能型フェノール樹脂が好ましい。

【0013】多官能型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(VI)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化16】



(ここで、R¹、R²は炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、これらは全てが同一で*

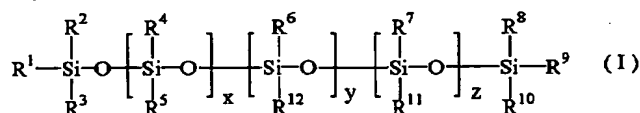
*も異なってもよい。R³は、水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれる。p、qは0～4の整数、nは1～10の整数を示す。) 上記一般式(VI)中のR¹、R²は、炭素数1～10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれ、p個のR¹及びq個のR²が全て同一でも異なってもよいが、メチル基又はt-ブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。R³は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれるが、水素原子、メチル基又はt-ブチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。p、qは0～4の整数を示すが、0又は1が好ましく、0がより好ましい。nは1～10の整数を示すが、封止用エポキシ樹脂成形材料の熔融粘度低減の観点から1～5の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましい。上記一般式(VI)で示される多官能型フェノール樹脂としては特に制限はないが、たとえば、サリチルアルデヒド型フェノール樹脂、o-ヒドロキシベンズアルデヒド型フェノール樹脂、m-ヒドロキシベンズアルデヒド型フェノール樹脂等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組合わせて用いてもよい。なかでもサリチルアルデヒド型フェノール樹脂が好ましい。多官能型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために(B)硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましい。

【0014】(B)硬化剤は、(C)エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物として封止用エポキシ樹脂成形材料に配合されるが、(C)エポキシ基を有するシリコン化合物と予備混合していない(B)硬化剤をさらに添加してもよい。

【0015】(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤との当量比、すなわち、全エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する全硬化剤中の水酸基数の比(硬化剤中の水酸基数/エポキシ樹脂中のエポキシ基数)は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5～2の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.3がより好ましい。成形性及び耐リフロー性に優れた封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

【0016】本発明において用いられる(C)エポキシ基を有するシリコン化合物は、エポキシ基を有していれば特に制限はないが、下記一般式(I)で示される化合物が好ましい。

【化17】



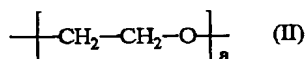
(ここで、R¹～R¹⁰は炭素数1～6の炭化水素基、R¹¹はポリアルキレンエーテル基、アリール基、アルコキ

シ基、エステル基若しくはこれらの基を有する一価の有機基、又は炭素数5以上の炭化水素基、 R^{12} はエポキシ基を有する一価の有機基を示し、 x 、 y 、 z は1以上の整数を示す。）

上記一般式(I)中の R^{11} は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~6の炭化水素基から独立に選ばれるが、なかでもアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基及びシクロヘキシル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

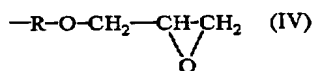
【0017】上記一般式(I)中の R^{11} は、ポリアルキレンエーテル基、アリール基、アルコキシ基、エステル基若しくはこれらの基を有する一価の有機基、又は炭素数5以上の炭化水素基を示すが、たとえば、下記一般式(II)、下記一般式(III)で示されるポリアルキレンエーテル基を有する一価の有機基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシ基、エトキシ基、 p -

ロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、フェニルエステル基等のエステル基など、またはこれらの基を有する一価の有機基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基、セリル基、メリシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、 t -ブトキシフェニル基等のアルコキシ基置換アリール基、フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリールオキシ基などの炭素数5以上の炭化水素基、好ましくは炭素数5~50の炭化水素基が挙げられる。なかでも、下記一般式(II)及び/又は(III)で示される繰り返し単位を含有する有機基であることが好ましい。



(ここで、 a 、 b は1~50の整数を示す。)

【0018】上記一般式(I)中の R^{12} は、エポキシ基を有する一価の有機基であれば特に制限はないが、下記※

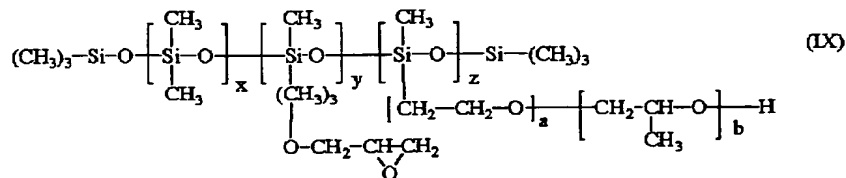


(ここで、 R は炭素数1~6のアルキレン基を示す。)

上記一般式(IV)及び(V)中の R は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、 sec -ブチレン基、 t -ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシル基等のアルキレン基を示すが、なかでも、メチレン基、エチレン基及びプロピレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

【0019】上記一般式(I)で示される化合物は、

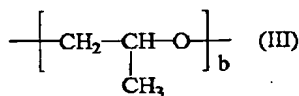
$[]_x$ 、 $[]_y$ 、 $[]_z$ で示される3つの繰り返し単位の共重合体であるが、これらの繰り返し単位がランダムに結合したランダム共重合体であっても、規則的★



上記一般式(IX)中の x 、 y 、 z は1以上の整数、 a は0~50の整数、 b は1~50の整数を示す。上記一般式(IX)で示される化合物は、 $[]_x$ 、 $[]_y$ 、

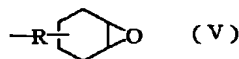
※ロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、フェニルエステル基等のエステル基など、またはこれらの基を有する一価の有機基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基、セリル基、メリシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、 t -ブトキシフェニル基等のアルコキシ基置換アリール基、フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリールオキシ基などの炭素数5以上の炭化水素基、好ましくは炭素数5~50の炭化水素基が挙げられる。なかでも、下記一般式(II)及び/又は(III)で示される繰り返し単位を含有する有機基であることが好ましい。

【化18】



※一般式(IV)及び/又は(V)で示される一価の有機基であることが好ましい。

【化19】



★に結合した共重合体であっても、ブロック共重合体であってもかまわないが、ランダム共重合体が好ましい。また、共重合モル比 $x/y/z$ は特に制限はないが、 x/y が2/1~1/8で、 x/z が2/1~1/2であることが好ましく、 x/y が1/1~1/6で、 x/z が1/1であることがより好ましい。

【0020】上記一般式(I)で示される化合物としては、たとえば、下記一般式(IX)で示される化合物等が挙げられる。

【化20】

$[]_z$ で示される3つの繰り返し単位のランダム共重合体であることが好ましく、共重合モル比は、 x/y が2/1~1/8で、 x/z が2/1~1/2であること

が好ましく、 x/y が $1/1 \sim 1/6$ で、 x/z が $1/1$ であることがより好ましい。また、モル比 a/b は $2/1 \sim 1/2$ が好ましく、 $0/1 \sim 1/1$ がより好ましい。

【0021】(C) エポキシ基を有するシリコン化合物のエポキシ当量は、特に制限はないが、 $500 \sim 10000 \text{ g/eq}$ が好ましく、 $1000 \sim 20000 \text{ g/eq}$ がより好ましい。また、(C) エポキシ基を有するシリコン化合物の粘度は特に制限はないが、 25°C における動粘度が $300 \sim 5000 \text{ mm}^2/\text{s} (\text{cS})$ が好ましく、 $500 \sim 4000 \text{ mm}^2/\text{s}$ がより好ましい。 25°C における動粘度が $300 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、反り変形量が大きくなる傾向があり、 $5000 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超えると、(B) 硬化剤との予備混合物の溶融粘度が高くなり、封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性が低下する傾向がある。

【0022】本発明において(C) エポキシ基を有するシリコン化合物の配合量は、(A) エポキシ樹脂100重量部に対して $1 \sim 100$ 重量部の範囲が好ましく、 $10 \sim 60$ 重量部がより好ましい。配合量がエポキシ樹脂100重量部に対して1重量部未満では、反り変形量が大きくなる傾向があり、100重量部を超えると封止用エポキシ樹脂成形材料の溶融粘度が高くなり流動性が低下する傾向がある。

【0023】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物が配合される。予備混合の方法としては、特に制限はないが、無溶剤下又は溶剤下で、必要に応じて触媒を用いて攪拌混合する等の一般の混合方法が挙げられる。(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物としては、単純なブレンド物でもかまわないが、(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との反応物が含まれていることが好ましい。混合物中の反応物の量は特に制限はないが、2モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、30～95モル%以上がさらに好ましい。(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物に含まれる反応物は、GPCによる平均分子量の変化(反応物に相当する平均分子量の大きいピークへのシフト)、エポキシ当量の変化、すなわち(C) エポキシ基を有するシリコン化合物中のエポキシ基の減少を測定する等の一般的手法により確認できる。

【0024】(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物とを反応させる観点からは、予備混合の方法としては、無溶剤下または適当な溶剤を用いて、反応触媒存在下で、 $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ で1時間～10時間、(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物とを加熱混合することが好ましい。反応触媒としては、たとえば、1, 8-ジアザ-ビシクロ(5,

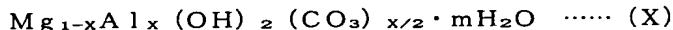
4, 0) ウンデセン-7, 1, 5-ジアザ-ビシクロ(4, 3, 0) ノネン、5, 6-チズチルアミノ-1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0) ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル) フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリントテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、硬化剤中へのシリコン化合物の分散性の観点からはトリフェニルホスフィン及びトリフェニルホスフィンとベンゾキノンとの付加物が好ましい。これらの反応触媒は、単独で用いても2種以上併用しても良い。反応触媒の配合量は、(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との反応物が得られれば特に制限はないが、(B) 硬化剤100重量部に対して0.05～1重量部が好ましい。

【0025】(B) 硬化剤と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物に用いるそれぞれの配合比率は、(B) 硬化剤中の水酸基と(C) エポキシ基を有するシリコン化合物中のエポキシ基との比(水酸基/エポキシ基)が30以上が好ましく、50以上がより好ましい。この比が30未満では、予備混合物中の反応物の分子量が大きくなり、封止用エポキシ樹脂成形材料の流動性が低下したり、予備混合物がゲル化したりする傾向がある。

【0026】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、必要に応じて(D) 無機充填剤を配合することができる。(D) 無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために配合されるものであり、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されるもので特に制限はないが、たとえば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビー

ズ、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。(D)無機充填剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減及び強度向上の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70重量%以上が好ましく、80~95重量%がより好ましく、85~92重量%がさらに好ましい。70重量%未満では電子部品装置の反り変形量の低減効果が不十分となる傾向があり、95重量%を超えると流動性が不足する傾向がある。

【0027】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、必要に応じて硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤としては、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン、5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のシクロアミジン化合物及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等のキノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等のホスフィン化合物及びこれらのホスフィン化合物に無水マレイン酸、上記キノ化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノ*



($0 < X \leq 0.5$, m は正の数)

イオントラップ剤の配合量は、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる十分量であれば特に制限はないが、成形性、耐湿性及び高温放置特性の観点から、(A)エポキシ樹脂に対して0.1~30重量%が好ましく、0.5~10重量%がより好ましく、1~5重量%がさらに好ましい。

【0030】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、

*-ール樹脂等の π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモルホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、硬化性及び流動性の観点からは、ホスフィン化合物及びホスフィン化合物とキノ化合物との付加物が好ましく、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第三ホスフィン化合物、及びトリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第三ホスフィン化合物とキノ化合物との付加物がより好ましい。第三ホスフィン化合物を用いる場合にはキノ化合物をさらに含有することが好ましい。また、保存安定性の観点からは、シクロアミジン化合物とフェノール樹脂との付加物が好ましく、ジアザビシクロウンデセンのフェノールノボラック樹脂塩がより好ましい。

【0028】硬化促進剤の配合量は、硬化促進効果が達成される量であれば特に制限されるものではないが、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.005~2重量%が好ましく、0.01~0.5重量%がより好ましい。0.005重量%未満では短時間での硬化性に劣る傾向があり、2重量%を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品を得ることが困難になる傾向がある。

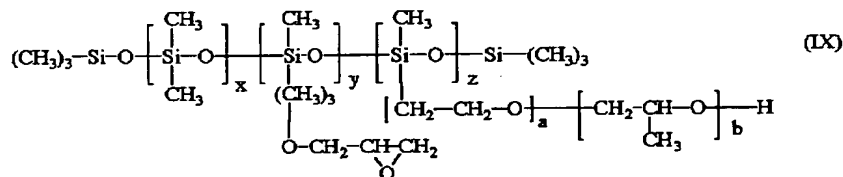
【0029】また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、必要に応じてイオントラップ剤をさらに配合することができる。イオントラップ剤としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、下記組成式(X)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。

【化21】

所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

【0031】本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動

素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、たとえば、テープキャリアにリードボンディングした半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board)、COG (Chip On Glass) 等のベアチップ実装した半導体装置、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したハイブリッドIC、MCM、マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、パンプまたはワイヤーボンディングにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で半導体チップ搭載側を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package) などが挙げられる。また、これらの半導体装置は、実装基板上に素子が2個以上重なった形で搭載されたスタックド(積層)型パッケージであっても、2個以上の素子を一度に封止用エポキシ



(ここで、モル比 $x/y/z$ は $1/3/1$ 、モル比 a/b は $1/1$ である。) (2) 予備混合物2の調製
ポリエーテル変性エポキシシリコンオイルの配合量を 1.3 kg とした以外は上記(1)と同様にして、濃赤紫色の予備混合物2を得た。

(3) 予備混合物3の調製

反応触媒を用いなかったことを除けば上記(1)と同様にして、予備混合物3を得た。

【0035】JIS K 7236で規定された指示薬滴定法で、上記で得られた予備混合物1~3のエポキシ当量を測定して、予備混合物中の(B)硬化剤と(C)エポキシ基を有するシリコン化合物との反応物を確認した結果、予備混合物1では52.93モル%、予備混合物2では48.61モル%、予備混合物3では2.3モル%であった。

【0036】実施例1~7、比較例1~7

エポキシ樹脂としてエポキシ当量176のビスフェニル型

*シ樹脂成形材料で封止した一括モールド型パッケージであってもよい。

【0032】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

【0033】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】(B)硬化剤と(C)エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物の調製

(1) 予備混合物1の調製

攪拌装置、冷却管を備えた5Lセパラブルフラスコに

(B)硬化剤として水酸基当量104のフェノール樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-7500) 2 kg を入れ、オイルバス上 160°C で加熱溶解した。完全に溶解してから、攪拌しながら反応触媒としてトリフェニルホスフィン(和光純薬工業株式会社製、試薬特級) 20 g を投入し、フェノール樹脂に溶解させた。その後 160°C で攪拌しながら、(C)エポキシ基を有するシリコン化合物として、エポキシ当量2900、 25°C における動粘度 $3200 \text{ mm}^2/\text{s}$ の下記一般式(IX)で示されるポリエーテル変性エポキシシリコンオイル(東レ・ダウコーニング株式会社製商品名BY16-876) 1 kg を添加し、 160°C で2時間攪拌した後、バット上で放冷し、濃赤紫色の予備混合物1を得た。

【化22】

エポキシ樹脂(エポキシ樹脂1:ジャパン・エポキシ・レジン株式会社製商品名YL-6121H)、エポキシ当量167の多官能型エポキシ樹脂(エポキシ樹脂2:日本化薬株式会社製商品名EPPN-502H)、エポキシ当量192のビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ樹脂3:新日鐵化学株式会社製商品名YSLV-80XY)、エポキシ当量245、融点 110°C の硫黄原子含有エポキシ樹脂(エポキシ樹脂4:新日鐵化学株式会社製商品名YSLV-120TE)、エポキシ当量375、臭素含量48重量%のビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂(住友化学工業株式会社製商品名ESB-400T)、硬化剤として水酸基当量104のフェノール樹脂(明和化成株式会社製商品名MEH-7500)、エポキシ基を有するシリコン化合物としてエポキシ当量2900、 25°C における動粘度 $3200 \text{ mm}^2/\text{s}$ の上記一般式(IX)で示されるポリエーテル変性エポキシシリコンオイル(東レ・ダウコーニング株式

会社製商品名 BY16-876)、比較可とう剤として、MBSパウダー(三菱レイヨン株式会社製商品名 C-223E)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(和光純薬工業株式会社製、試薬特級)、無機充填剤として平均粒子径 $17.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ の球状溶融シリカ、その他の添加剤として三酸化アンチモン及びエポキシ当量 375、エポキシシランカップリング剤(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、カルナバワックス(クラリアント社製)、ポリエ*

表1 配合組成

配合組成	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂 1	85.0	85.0	85.0	85.0	—	—	—	85.0	85.0	85.0	—	—	—	—
エポキシ樹脂 2	—	—	—	—	85.0	85.0	—	—	—	—	65.0	65.0	65.0	—
エポキシ樹脂 3	—	—	—	—	20.0	20.0	—	—	—	—	20.0	20.0	20.0	—
エポキシ樹脂 4	—	—	—	—	—	—	85.0	—	—	—	—	—	—	85.0
ブロム化エポキシ樹脂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
硬化剤	4.5	1.8	4.5	4.5	5.4	5.4	—	54.5	54.5	54.5	55.4	55.4	55.4	40.2
予備混合物 1	75.0	—	—	75.0	75.0	—	61.5	—	—	—	—	—	—	—
予備混合物 2	—	87.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
予備混合物 3	—	—	75.0	—	—	75.0	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエチレン変性エポキシシリコン	—	—	—	—	—	—	—	—	25.0	—	—	25.0	—	—
比較可とう剤	—	—	—	—	—	—	—	25.0	—	—	25.0	—	—	25.0
硬化促進剤	2.0	2.0	2.4	2.0	1.0	1.2	2.0	2.4	2.4	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2
無機充填剤	1204	1263	1204	1349	977	977	1101	1204	1204	1056	977	977	840	1118
三酸化アンチモン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
カップリング剤	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
カルナバワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリエチレンワックス	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
カーボンブラック	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
無機充填剤量(重量%)	85	85	85	87	82	82	85	85	85	85	82	82	82	85

【0038】作製した実施例及び比較例の封止用エポキシ樹脂成形材料を、次の各試験により評価した。結果を表2に示す。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料の成形は、トランスファ成形機により、金型温度 180°C 、成形圧力 6.9MPa 、硬化時間 90 秒の条件で行った。

(1) スパイラルフロー(流動性の指標)

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形し、流動距離(cm)を求めた。

(2) ゲルタイム

JSR製キュラストメータを用い、試料 3g、温度 180°C で、トルク曲線の立ち上がりまでの時間(s)を測定した。

(3) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径 50mm × 厚さ 3mm の円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

(4) ガラス転移温度(T_g)及び線膨張係数(α_1 、 α_2)

理学電気株式会社製の熱機械分析装置(TMA-8141BS、TAS-100)により、 $19\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ の形状の試験片を用いて、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定を行った。線膨張曲線の屈曲点からガラス

*チレンワックス(クラリアント社製商品名 PED19

1)及びカーボンブラック(三菱化学株式会社製商品名 MA-100)をそれぞれ表1に示す重量部で配合し、各配合成分を予備混合(ドライブレンド)した後、二軸ロール(ロール表面温度約 80°C)10分間混練を行って、冷却粉碎して、実施例1~7及び比較例1~7の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。

【0037】

【表1】

転移温度(T_g 、単位: $^\circ\text{C}$)を求め、 T_g 未満の傾きからガラス領域の線膨張係数 α_1 を、 T_g 以上の傾きからゴム領域の線膨張係数 α_2 を求めた。

(5) 曲げ弾性率

東洋ボードウィン株式会社製テンシロンを用い、JIS-K-6911に準拠した3点支持型の曲げ試験を行い、曲げ弾性率(GPa)を求めた。測定は、所定の金型で上記条件で成形した $70\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ の試験片を用い、室温でクロスヘッドスピード $1.5\text{mm}/\text{分}$ の条件で行った。

(6) アルミニウムピール強度(接着性の指標)

アルミニウムピール試験用金型を用い、 $30\mu\text{m}$ 厚みのアルミ箔上に $100\text{mm} \times 70\text{mm} \times 3\text{mm}$ の試験片を 180°C 、90秒、 6.9MPa の条件で成形し、 10mm 幅のアルミ箔を垂直方向に引き剥がし、その強度を測定した。測定は東洋ボードウィン株式会社製テンシロンを用い、ヘッドスピード $50\text{mm}/\text{分}$ の条件で行った。

(7) 吸水率

上記(3)で成形した円板を 175°C で6時間後硬化し、 $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ の条件下で72時間放置し、放置前後の重量変化を測定して吸水率を評価した。

(8) 成形収縮率

上記(3)で成形した円板を175℃で6時間後硬化した後、室温での円板の直径および175℃における金型キャビティー部の直径を測定し、直径の収縮率から成形材料の成形収縮率を求めた。

(9) BGAパッケージ反り変形量

図1に示すように、縦48mm×横171mm×厚さ0.15mmのポリイミド基板1に、ダイボンドフィルム(日立化成工業株式会社製商品名DF-400)2を裏面に貼付した、チップサイズ9.7mm×6.0mm×0.4mm厚(面積58mm²)、パッドピッチ80μmの半導体チップ3を配置し、圧着温度200℃、荷重1.96N、圧着時間10秒の条件で圧着し、さらに180℃で1時間ベークを行った後、直径30μm、長さ5mmの金ワイヤ5でワイヤボンディングし、次に、封止用エポキシ樹脂成形材料6を用いて、半導体チップ

表2 評価結果

評価項目	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
スパイラルフロー(cm)	173	160	175	137	122	119	170	132	178	213	112	132	112	130
ゲルタイム(s)	27	32	33	28	24	37	30	41	33	39	34	28	31	43
熱時硬度	77	72	78	78	82	74	73	75	75	77	75	79	82	70
T _g (°C)	170	175	188	178	203	190	165	132	160	140	191	190	196	125
α ₁ (ppm/°C)	10.8	11.7	8.7	10.3	10.4	11.0	11.0	8.8	11.5	10.8	11.3	11.8	13.5	10.1
α ₂ (ppm/°C)	47.0	40.5	47.3	36.1	38.2	49.6	47.3	46.2	46.6	49.7	43.6	42.2	41.3	46.5
曲げ弾性率 (GPa)	18.0	17.4	18.0	21.1	18.8	15.0	17.8	20.3	17.4	21.7	17.8	16.8	20.7	19.7
アルミピール強度(N/m)	840	550	730	660	300	320	750	680	700	820	360	340	210	1020
吸水率(%)	0.233	0.257	0.198	0.213	0.278	0.289	0.242	0.200	0.251	0.196	0.271	0.288	0.280	0.213
成形収縮率(%)	0.08	0.12	0.18	0.04	0.04	0.18	0.09	0.25	0.10	0.22	0.14	0.08	0.16	0.31
BGAパッケージ反り量(mm)	1.1	0.2	1.4	0.8	2.1	2.3	1.3	4.1	1.8	4.4	3.8	3.0	5.4	4.5
成形品外観	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○

【0040】本発明における(B)硬化剤と(C)エポキシ基を有するシリコン化合物との予備混合物を含まない比較例1～7では、いずれもパッケージの反り変形量又は成形品外観に劣る。実施例1～7は、いずれもパッケージの反り変形量が小さく、成形品外観にも優れ、流動性及び成形性も良好である。

【0041】

【発明の効果】本発明になる封止用エポキシ樹脂成形材料は実施例で示したように流動性及び成形性が良好で、一括モールドタイプのBGAパッケージに適用しても反り変形量が小さく、成形品外観にも優れる良好な製品を得ることができ、その工業的価値は大である。

搭載面を上記条件でトランスファ成形し、160℃で5時間後硬化を行い、一括モールド型のBGAパッケージを作製した。図2に示すように、作製したBGAパッケージを平坦な床面7に置き、パッケージの中央部を床面に押さえつけて、パッケージ両端部が床面から浮き上がった高さ(a、b)を測定し、両端部の高さの平均値((a+b)/2)を反り変形量(mm)とした。

(10) 成形品外観

上記(3)で成形した円板の外観を目視観察して、円板表面にオイル状のしみ出し又はこのしみ出しに起因する成形ムラが観察された場合を×、これらが観察されなかった場合を○とした。

【0039】

【表2】

【図面の簡単な説明】

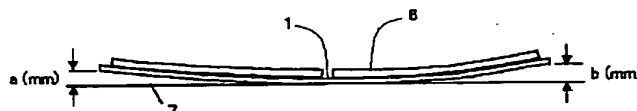
【図1】一括モールド型BGAパッケージの上面(一部透視)図(a)及び部分拡大断面図(b)

【図2】パッケージ反り変形量の測定方法を示す断面図

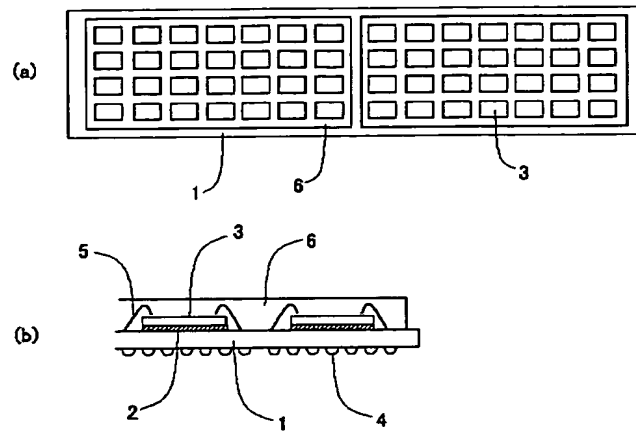
【符号の説明】

- 1：ポリイミド基板
- 2：ダイボンドフィルム
- 3：半導体チップ
- 4：半田ボール
- 5：金ワイヤ
- 6：封止用エポキシ樹脂成形材料(封止材)
- 7：床面

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 斎藤 裕之
 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
 会社総合研究所内
 (72) 発明者 千濱 淳一
 茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
 工業株式会社下館事業所内

(72) 発明者 萩原 伸介
 茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
 工業株式会社下館事業所内
 Fターム(参考) 4J036 AA01 AB09 AC01 AC14 AC19
 AD08 AF05 AF06 AF08 AG03
 AH04 AJ09 DA01 FB08 FB16
 JA07
 4M109 AA01 CA21 EA04 EA10 EC04